

(54) SUBSTITUTED PHENOXYPROPIONIC ESTER, INTERMEDIATE FOR PREPARING THE SAME, PREPARATION OF SAID ESTER AND INTERMEDIATE AND HERBICIDE

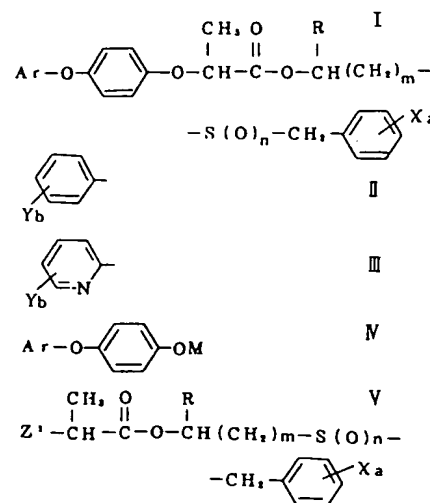
- (11) 58-183666 (A) (43) 26.10.1983 (19) JP
 (21) Appl. No. 57-64702 (22) 20.4.1982
 (71) NIPPON TOKUSHU NOYAKU SEIZO K.K. (72) JIYUNICHI SAITOU(3)
 (51) Int. Cl.³. C07C147/10, C07C147/14, C07C149/36, C07D213/64//A01N37/14, A01N41/10, A01N43/40

NEW MATERIAL: A compound of formula I [Ar is group of formula II or III (Y is halogen or trifluoromethyl; b is 1 or 2); R is H or methyl; X is H, halogen, nitro, lower alkyl, etc.; a and m are 1 or 2; n is 0, 1 or 2].

EXAMPLE: 2-Benzylthioethyl 2-[4-(5-trifluoromethyl-2-pyridyloxy)phenoxy]-propionate.

USE: A herbicide capable of exhibiting particularly improved herbicidal effect on gramineous weeds and inhibitory effect on regeneration for a long term of perennial granimeous weeds which are not easily controlled.

PROCESS: A compound of formula IV (M is H or alkali metal) is reacted with a compound of formula V (Z¹ is halogen) in a solvent, e.g. water, hexane, or methanol, in the presence of an acid binder, e.g. a hydroxide of an alkali metal, at 0~100°C to give the compound of formula I.

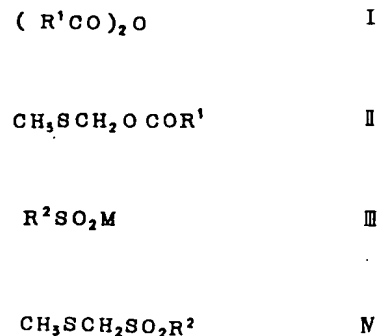


(54) PREPARATION OF METHYLTHIOMETHYL ARYL SULFONE

- (11) 58-183667 (A) (43) 26.10.1983 (19) JP
 (21) Appl. No. 57-65387 (22) 21.4.1982
 (71) NISSAN KAGAKU KOGYO K.K. (72) KATSUYUKI OGURA
 (51) Int. Cl.³. C07C149/14//B01J31/04

PURPOSE: To obtain the titled compound useful as a reaction reagent in high yield, by reacting a fatty acid anhydride with dimethyl sulfoxide, and reacting the resultant reaction product with a sulfinate in the presence of a fatty acid.

CONSTITUTION: A fatty acid anhydride of formula I (R¹ is lower alkyl) is reacted with dimethyl sulfoxide at 25~150°C to give an acyloxymethyl sulfide of formula II, which is then reacted with a sulfinate of formula III (R² is aryl; M is alkali metal or alkaline earth metal) in the presence of a fatty acid, e.g. acetic acid, propionic acid or butyric acid, at 25~150°C, preferably 80~150°C, to afford the aimed substance of formula IV. The compound of formula III and the fatty acid are respectively used in amounts of one equivalent ~ excess based on the compound of formula II.



(54) GEOMETRICALLY ISOMERIC 3-ALKYLTHIO-2-PROPENAL AND UTILIZATION THEREOF

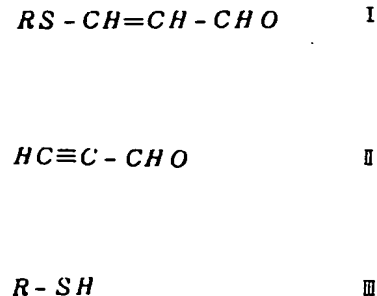
- (11) 58-183668 (A) (43) 26.10.1983 (19) JP
 (21) Appl. No. 57-65502 (22) 21.4.1982
 (71) HASEGAWA KORYO K.K. (72) KENICHI AWANO(3)
 (51) Int. Cl.³. C07C149/14, A61K7/46, C07C149/32

NEW MATERIAL: A compound of formula I (R is lower alkyl which may be substituted by phenyl; lower alkenyl, phenyl, furyl or furfuryl).

EXAMPLE: 3-Methylthio-2-trans-propenal.

USE: A lasting perfume and flavor imparting agent and a modifying agent, useful for a wide range of food and drink, soap, detergent, cosmetic, hygienic sanitation, medicines, etc., and having a fragrance and flavor like a grass, hay, roast meat, onion and spice.

PROCESS: A propynal of formula II is reacted with an alkyl mercaptan of formula III in an organic solvent at -10~+100°C for 1~10hr to give the compound of formula I. The reaction is carried out by irradiation with ultraviolet rays if necessary.



⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—183668

⑬ Int. Cl.³
C 07 C 149/14
A 61 K 7/46
C 07 C 149/32

識別記号

庁内整理番号
7162—4H
6675—4C
7162—4H

⑭ 公開 昭和58年(1983)10月26日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ 幾何異性 3 - アルキルチオ - 2 - プロペナール類及びその利用

⑯ 特 願 昭57—65502

⑰ 出 願 昭57(1982)4月21日

⑱ 発 明 者 栗野健一
川崎市幸区鹿島田135

⑲ 発 明 者 渡部一郎
町田市成瀬2669—108

⑳ 発 明 者 高木恵一
川崎市幸区幸町2—637

㉑ 発 明 者 湖上国雄
町田市能ヶ谷655—11

㉒ 出 願 人 長谷川香料株式会社
東京都中央区日本橋四丁目九番地

㉓ 代 理 人 弁理士 小田島平吉 外 1 名

明 細 書

1 発明の名称

幾何異性 3 - アルキルチオ - 2 - プロペナール類及びその利用

2 特許請求の範囲

1. 下配式 (I)

$RS-CH=CH-CHO \dots\dots(I)$

但し式中、Rはフェニルで置換されていてもよい低級アルキル基、低級アルケニル基、フェニル基及びフリルもしくはフルフリル基より成る群からえられた基を示す、

で表わされる幾何異性 3 - アルキルチオ - 2 - プロペナール類。

2. 下配式 (II)

$RS-CH=CH-CHO \dots\dots(II)$

但し式中、Rはフェニルで置換されていてもよい低級アルキル基、低級アルケニル基、

フェニル基及びフリルもしくはフルフリル

基より成る群からえられた基を示す、

で表わされる幾何異性 3 - アルキルチオ - 2 - プロペナール類を有効成分として含有することを特徴とする持続性香気香料賦与乃至変調剤。

3 発明の詳細な説明

本発明は、従来文献未記載の幾何異性 3 - アルキルチオ - 2 - プロペナール類及びその利用、更にはその製法に関する。

更に詳しくは、本発明は下配式 (I)

$RS-CH=CH-CHO \dots\dots(I)$

但し式中、Rはフェニルで置換されていてもよい低級アルキル基、低級アルケニル基、フェニル基及びフリルもしくはフルフリル基より成る群からえられた基を示す、

で表わされる幾何異性 3 - アルキルチオ - 2 - プロペナール類に関し、更に、該式 (II) 化合物を有効

成分として含有することを特徴とする持続性香気香味賦与乃至変調剤及び該式(1)化合物の製造にも関する。

本発明者等は、従来含有アルデヒド類について持続性香気香味賦与乃至変調剤として有効な化合物を探索してきた。その結果、前記式(1)で示される幾何異性3-アルキルチオ-2-プロペナル類が従来文献未記載の化合物であつて、該式(1)化合物が好収率で且つ容易に合成できること、更に該式(1)化合物が優れた草様乃至干し草様、スパイス様、ローストミート様、オニオン様の香気香味を有する化合物であつて且つ優れた持続性を示し、持続性香気香味賦与乃至変調剤として極めて優れたユニークな化合物であることを発見した。又、該式(1)化合物に包含されるトランス体の化合物は、シス体の化合物に比べて、よりマイルドで且つ多くのある草様乃至干し草様香気香味を有する特徴

- 3 -



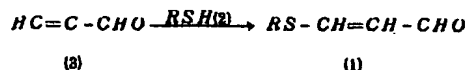
で置換されるプロピナルと、下記式(2)



但し式中、Rは前記式(1)について述べたと同様、

で置換されるアルキルメルカプタン類とを接触せしめることにより、容易に且つ好収率で製造することができる。

上記反応例を、反応工程図で示すと下記の如く表わすことができる。



本発明の出発原料であるプロピナル(3)は、例えば、「オーガニクシンセシス、第4巻、813頁」に記載の如く、プロパゲルアルコールをクロム酸/硫酸水で酸化することにより容易に得られる。

- 5 -

的な化合物であることを見出した。更に、該式(1)化合物は広い分野において、優れた持続性香気香味賦与乃至変調剤として有用であつて、飲食物(嗜好品類を含む)、化粧品類、保健・衛生・医薬品類などの広い分野において、優れた持続性香気香味賦与乃至変調剤として極めて有用な化合物であることを発見した。

従つて、本発明の目的は、従来文献未記載の前記式(1)化合物、及び該式(1)化合物の製造を提供するにある。

更に、本発明の他の目的は、前記式(1)化合物を有効成分として含有する持続性香気香味賦与乃至変調剤を提供するにある。

本発明の上記目的及び更に多くの他の目的ならびに利点は、以下の記載から一層明らかとなるであろう。

本発明の式(1)化合物は、例えば、下記式(4)

- 4 -

上記酸様において式(4)化合物から式(1)化合物を製造するには、例えば所望により有機溶媒中、例えば約-10℃〜約100℃程度の如き温度条件下、例えば約1時間〜約10時間程度の如き時間、該式(4)化合物と該式(1)化合物とを接触せしめることにより行うことができる。この際、例えば紫外線照射下に反応を行うこともできる。

上記接触反応の実施に際して用いる前記式(4)化合物のRの具体例としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシルなどの如きC₁〜C₆の低級アルキル基；例えば、ビニル、プロペニル、アリル、クロチル、2-ペンタニル、2-ヘキセニル、3-ヘキセニルなどの如きC₂〜C₆の低級アルケニル基；例えば、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどの如きフェニル置換C₁〜C₆低級アルキル基；フェニル基；フリルもしくはフルフリル基を例示する

- 6 -

ことができる。

該式(II)化合物の使用量は適宜に選択できるが、例えば、前記式(II)化合物1モルに対して約0.5～約100モル程度、より好ましくは約1モル～約50モル倍程度の使用量を例示することができる。

また、上記製造過程の実施に際して、用いる有機溶媒の例としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン等の如き炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの如きエーテル系溶媒等を例示できる。反応生成物は、所望により減圧蒸留、カラムクロマトグラフィー等の手段で精製することができる。

たとえば、上述のようにして得るとのことができる本発明式(II)化合物は、2種の異性体の形で存在でき、該異性体は、上記例示の如き精製手段により分離精製することができる。又、本発明式(II)化合

- 7 -

- i) 3-ヘキシルチオ-2-プロペナール
- j) 3-ビニルチオ-2-プロペナール
- k) 3-(1-プロペニルチオ)-2-プロペナール
- l) 3-アリルチオ-2-プロペナール
- m) 3-クロチルチオ-2-プロペナール
- n) 3-(2-ペンテニルチオ)-2-プロペナール
- o) 3-(2-ヘキセニルチオ)-2-プロペナール
- p) 3-(3-ヘキセニルチオ)-2-プロペナール
- q) 3-フェニルチオ-2-プロペナール
- r) 3-ベンジルチオ-2-プロペナール
- s) 3-フェニルエチルチオ-2-プロペナール
- t) 3-フェニルプロピルチオ-2-プロペナール

- 8 -

物のRのフェニル基で置換されていてもよい低級アルキル基、低級アルケニル基の例としては、上記式(II)化合物のRについて述べたと同様な基を例示することができる。これら本発明の式(II)化合物の代表例としては例えば以下に示すような化合物を例示することができる。

- a) 3-メチルチオ-2-トランス-プロペナール
- b) 3-メチルチオ-2-シス-プロペナール
- c) 3-エチルチオ-2-プロペナール(シス、トランス混合物)
- d) 3-プロピルチオ-2-プロペナール(シス、トランス混合物)
- e) 3-イソプロピルチオ-2-プロペナール
- f) 3-n-ブチルチオ-2-プロペナール
- g) 3-イソブチルチオ-2-プロペナール
- h) 3-ペンチルチオ-2-プロペナール

- 9 -

本発明の式(II)化合物は、優れた草様乃至干し草様、ローストミート様、オニオン様、スパイス様、^①香気香味を有し、更に優れた持続性を有するため持続性香気香味賦与乃至変調剤として有用である。該持続性香気香味賦与乃至変調剤は、そのユニークな香気香味及び優れた持続性によつて、飲食物類(嗜好品を包含する)、石鹸・洗剤・化粧品類、保健・衛生・医薬品類その他広い利用分野において優れた効果を発揮できる。

従つて、本発明の持続性香気香味賦与乃至変調剤を利用して、式(II)化合物を香気香味成分として含有することを特徴とする飲食物類；前記式(II)化合物を香気成分として含有することを特徴とする石鹸、洗剤、化粧品類；保健、衛生、医薬品類な

- 10 -

どを提供することができる。

例えば、ジュース類、果実酒類、乳飲料類；乳酸菌飲料類；炭酸飲料などの如き飲料類；アイスクリーム類、アイスクリーム類の如き冷菓類；和・洋菓子類；ジャム類；パン類；チューインガム、コーヒー、ココア、紅茶などの如き嗜好物；を包含した各種の飲食品類や各種のインスタント飲料乃至インスタント食品類、各種調味料類などに、そのユニークな香気香味を賦与できる適当量を配合した飲食物を提供できる。又、例えば、シャンプー、ヘアリンス類、ヘアクリーム類、ボマー、その他の毛髪化粧料基剤；化粧石鹸その他化粧洗剤基剤などに、そのユニークな香気を賦与できる適当量を配合した化粧品類が提供できる。

更に又、洗滌用洗剤類、消毒用洗剤類、防臭洗剤類その他各種の保健・衛生用洗剤類；歯みがき、ティッシュ、トイレットペーパーなどの各種の保

健衛生材料類や医薬品類に、そのユニークな香気香味を賦与できる適当量を配合もしくは施用に保健・衛生・医薬品を提供できる。

以下、本発明の実施の形態の數例について実施例を挙げて詳細に説明する。

実施例 1 3-メチルチオ-2-プロペナールの製造

プロピナール 44 g (0.81 モル) とヘキサン 300 ml の二層系混合物中に撹拌、氷冷、紫外線照射下、 $10^{\circ} \sim 20^{\circ} \text{C}$ で6時間かけてメチルメルカプタンガスを吹き込む。更に15時間撹拌する。反応終了後、ヘキサンを留去して減圧下に蒸留して、沸点 $59^{\circ} \sim 61^{\circ} \text{C} / 2 \text{ mm Hg}$ を有する 3-メチルチオ-2-プロペナール 28 g (収率 34%) を得る。トランス/シスは 2/1 である。上記生成物は、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (n-ヘキサン/酢酸エチル = 9/1) によ

- 11 -

- 12 -

りトランス体とシス体に分離することができる。






















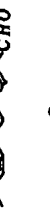










トランス体 $d_{44} = 1.109$, $n_D^{20} = 1.595 \text{ NM}$
 $R(\text{CCl}_4)$; δ 2.39 (3H, s), 5.96 (1H, d-d, $J = 7, 16 \text{ Hz}$), 7.50 (1H, d, $J = 16 \text{ Hz}$), 9.33 (1H, d, $J = 7 \text{ Hz}$)

シス体 $NMR(\text{CCl}_4)$; δ 2.40 (3H, s), 6.10 (1H, d-d, $J = 4.11 \text{ Hz}$), 7.17 (1H, d, $J = 11 \text{ Hz}$), 9.68 (1H, d, $J = 4 \text{ Hz}$)

実施例 2 ~ 17

下掲表-1に示したRSH化合物を用いるほかは、実施例1の方法に準じて、種々の3-アルキルチオ-2-プロペナールの合成実験を行った。その実験結果を表-1に示す。

- 13 -

実施例番号	R ₁ SH	式(1)生成物	収率 (%)	沸 点
2			40	63~65°C/2mmHg
3			38	67~70°C/2mmHg
4			32	68~71°C/2mmHg
5			30	73~75°C/2mmHg
6			31	78~81°C/2mmHg
7			48	72~74°C/2mmHg
8			23	74~77°C/2mmHg
9			42	75~78°C/2mmHg
10			39	80~83°C/2mmHg
11			35	82~85°C/2mmHg
12			34	83~85°C/2mmHg
13			27	88~90°C/2mmHg
14			45	92~93°C/2mmHg
15			34	95~99°C/2mmHg
16			33	103~106°C/2mmHg
17			46	90~93°C/2mmHg

-14-

実施例 3

ミート様フレーバー組成分として下記の各成分
(重量部)を混合した。

ジメチルスルフィド 10%エタノール溶液	8
2,5-ジメチル-4-ヒドロキシ-3 (2H)-フラン 10%エタノール溶液	50
フルフリルメルカプタン 0.1%エタノール 溶液	3
2,4-テカロエナール	3
γ-オクタクトン	2
γ-テカラクトン	2
メチオナール	5
ジアセチル 10%エタノール溶液	20
ジプロピルジスルフィド	10
4-メチル-5-(β-ヒドロキシエチ ル)チアゾール	25
エタノール	872
計	1000

-15-

上記組成物 1000g に 3-メチルチオ-2-
プロペナール 1~5g を加えることによりミート
の香気及び香味成分として非常に持続性の優れた
新規フレーバーが得られた。同様な結果が、3-
メチルチオ-2-プロペナールの代りに、3-エ
チルチオ-2-プロペナール、3-n-プロピル
チオ-2-プロペナール、3-イソプロピルチオ
-2-プロペナール、3-n-ブチルチオ-2-
プロペナール、3-イソブチルチオ-2-プロペ
ナール、3-ペンチルチオ-2-プロペナールを、
夫々、使用することによつても得られた。

実施例 4

シャンプー用香気組成物を各成分(重量部)を
混合することによつて製造した。

リナロール	5
アソリユート・ジヤスミン	2
β-フェニルエチルアルコール	15

-16-

ロジノール	15
アブソリュート・ローズ	1
ハイドロキシシトロネロール	30
インドール10%ベンジルベンゾエート 溶液	2
ステイラツクオイル	3
ヘキシルシンナミツクアルデヒド	15
シクラメンアルデヒド	4
サンダルウッドオイル	5
フェニルアセトアルデヒド10%	3
	<hr/> 100

上記組成物98gに3-ヘキシルチオ-2-プロペナール0.1~0.5gを加えることによつて優れた草標の特徴を有し且つ持続性の優れた新規香料組成物が得られた。同様の結果が、3-ヘキシルチオ-2-プロペナールの代りに3-ビニルチオ-2-プロペナール、3-(1-プロペニルチ

- 17 -

ジアセチル1%エタノール溶液	5
アセトイン1%エタノール溶液	5
エタノール	917
	<hr/> 計 1000

上記組成物1000gに3-フェニルチオ-2-プロペナールの1%エタノール溶液10g~20gを加えることによりチキンの香気及び香味成分として非常に優れた持続性の新規フレーバー組成物が得られた。

同様な結果が、3-フェニルチオ-2-プロペナールの代りに3-ベンジルチオ-2-プロペナール、3-フェニルエチルチオ-2-プロペナール、3-フェニルプロピルチオ-2-プロペナール、3-フリルチオ-2-プロペナール、3-フルフリルチオ-2-プロペナールを、夫々、使用することによつて得られた。

- 18 -

オ)-2-プロペナール、3-アリルチオ-2-プロペナール、3-クロチルチオ-2-プロペナール、3-(2-ペンテニルチオ)-2-プロペナール、3-(2-ヘキセニルチオ)-2-プロペナール、3-(3-ヘキセニルチオ)-2-プロペナール、を、夫々、使用することによつて得られた。

実施例 5

チキン味フレーバー組成物として下記の各成分(重量部)を混合した。

ヘキサナール	7
トランス-2-デセナール	2
2,4-デカジエナール	46
リナロール	2
テルピネオール	3
1-オクテン-3-オール	3
マルトール10%エタノール溶液	10

- 18 -